

POWERED BY Dialog

Thermoplastic resin compsn. for electrical and electronic parts - comprises thermoplastic aromatic polyester resin, alpha-polyolefin (co)polymer, polyvinyl type (co)polymer and polyepoxy-contg. polyvinyl monomer

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 4266952	A	19920922	JP 9127345	A	19910221	199244	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9127345 A (19910221)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 4266952	A		8	C08L-023/02	

Abstract:

JP 4266952 A

Compsn. comprises (a) thermoplastic aromatic polyester resin; (b) non-polar alpha-olefin (co)polymer; (c) vinyl type (co)polymer (1) obtnd. from at least one vinyl monomer (2) having the same structure as (b), the one component of the (co)polymer particles forming dispersant phase; and (d) vinyl type (co) polymer of epoxy gp. contg. olefin copolymer and at least one vinyl monomer (2') whereby the (co) polymer particles of the (co)polymer, form a dispersant phase.

Pref., b) is ethylene or propylene; c1) is graft polymer or blend of the polymers and is ethylene- or propylene-vinyl monomer copolymer; (d) is copolymer of epoxy gp. contg. olefin-vinyl monomer copolymer; and 2) and 2') are the same vinyl monomer and are selected from aromatic vinyl monomer, vinyl ester, (meth)acrylic ester and (meth)acrylonitriles.

USE/ADVANTAGE - Used as parts of domestic appliance, electronic, electrical and mechanical parts. Compsn. shows high impact strength and high elongation property and is economical c) and d) are dispersed in a spherical form having a particle dia. of 0.001-10 microns in the matrix resin and heightens compatibility of a) and b) and improves several properties of the compsn.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9235726

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-266952

(43)公開日 平成4年(1992)9月22日

(51)Int.Cl. ⁵	機別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 08 L 23/02	L C T	7107-4 J		
23/26	L D A	7107-4 J		
51/06	L L E	7142-4 J		
67/02	L N Z	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-27345	(71)出願人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番53号
(22)出願日 平成3年(1991)2月21日	(72)発明者 川村 孝 大阪府泉大津市桑南町4-17-306
	(72)発明者 森 薫 大阪府堺市庭代台2-4-34
	(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 热可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 热可塑性芳香族ポリエステルと非極性α-オレフィンを含む樹脂組成物の相溶性を改善し、該組成物の耐衝撃性、強度を向上させる。

【構成】 (1) 热可塑性芳香族ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート、(2) 非極性α-オレフィン、例えばポリエチレン(P E)、(3) 非極性α-オレフィンとビニル(共)重合体からなるグラフト化物、例えばP Eとメチルメタクリレート重合体(P-MMA)からなるグラフト化物であり、かつP-MMAの粒子が分散している熱可塑性樹脂、及び(4) エボキシ基含有オレフィン共重合体とビニル(共)重合体からなるグラフト化物、例えばエチレン/メタクリル酸グリジル共重合体とP-MMAからなるグラフト化物であり、かつP-MMAの粒子が分散している熱可塑性樹脂を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

(2)

特開平4-266952

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)、非極性α-オレフィン(共)重合体(2)、前記した非極性α-オレフィン(共)重合体と実質的に同構造の重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体とかなり成り、一方の(共)重合体粒子が分散相を形成している熱可塑性樹脂(3)、及びエポキシ基含有オレフィン共重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体とかなり成り、一方の(共)重合体粒子が分散相を形成している熱可塑性樹脂(4)を含んでなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】非極性α-オレフィン(共)重合体(2)がエチレン系重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】非極性α-オレフィン(共)重合体(2)がプロピレン系重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】熱可塑性樹脂(3)が、非極性α-オレフィン(共)重合体(2)と実質的に同構造の重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体からなるグラフト化物又はそれを含む混合物である請求項1、2又は3項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】熱可塑性樹脂(3)が、エチレン系重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体からなるグラフト化物又はそれを含む混合物である請求項1、2又は3項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】熱可塑性樹脂(3)が、プロピレン系重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体からなるグラフト化物又はそれを含む混合物である請求項1、2又は3項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】熱可塑性樹脂(4)が、エポキシ基含有オレフィン共重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体からなるグラフト化物又はそれを含む混合物である請求項1～6項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】熱可塑性樹脂(3)で使用されるビニル單量体と、熱可塑性樹脂(4)で使用されるビニル單量体が同じビニル單量体で構成されることを特徴とする請求項1～7項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】ビニル單量体が、ビニル芳香族單量体、(メタ)アクリル酸エチル單量体、及びビニルエチル單量体、(メタ)アクリロニトリル單量体から成る群から選択された1種または2種以上のビニル單量体である請求項1～8項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐衝撃性、強度に優れ

た成形用の熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、電気および電子部品、自動車部品などの広い分野で使用されるものである。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタート(PBT)やポリエチレンテレフタート(PE T)に代表される熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂は、耐熱性、機械的特性、耐薬品性に優れているが、耐衝撃性に劣る傾向があるためその改良が試みられてきた。そのための改良手段としては、例えば、無水マレイン酸やα、β-不飽和酸グリシジルエステルを反応させた麥管オレフィンラバーの効果各種軟質エラストマー成分をPBTに組み合わせる方法が主流であるが、この場合はPBTの特徴である剛性、耐熱性、耐薬品性が著しく低下する傾向にある。

【0003】一方、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表される非極性α-オレフィン(共)重合体は上記軟質エラストマーに比べると剛性、耐薬品性は良好であるのでこれら非極性α-オレフィン(共)重合体を使用することが望ましいが、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と非極性α-オレフィン(共)重合体はその化学的構造が異なるため相溶性が極めて悪く、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と組み合わせた組成物では強度、耐衝撃性が低下し、両者の優れた特性を有する組成物を得るという目的を達成することは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、相溶性が極めて悪いために実現出来なかった熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と非極性α-オレフィン(共)重合体とを組み合わせ、その相溶性を改善し、特に耐衝撃性、強度などで従来より優れた効果を発揮する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、相溶性を改善するという課題を解決すべく競意検討した結果、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と非極性α-オレフィン(共)重合体に複数の特定熱可塑性樹脂を相溶化剤として配合することにより相溶性が改善でき、これによって強度、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)、非極性α-オレフィン(共)重合体(2)、前記した非極性α-オレフィン(共)重合体と実質的に同構造の重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体とかなり成り、一方の(共)重合体粒子が分散相を形成している熱可塑性樹脂(3)、及びエポキシ基含有オレフィン共重合体と少なくとも1種のビニル單量体から得られるビニル系(共)重合体とかなり成り、一方の(共)重合体粒子が分散相を形成している熱可塑性樹脂(4)を含んでなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

(3)

特開平4-266952

3

【0007】本発明で用いる熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)とは、芳香環を重合体の連続単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエスチル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とする総合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0008】ここでいう芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(P-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン4,4'-ジカルボン酸あるいはそれらのエスチル形成誘導体などが挙げられる。

【0009】またジオール成分としては、炭素数2~10の脂肪族ジオールすなわちエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブantanジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペントジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレンジグリコール、シクロヘキサンジオールなど、分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-ブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど及びそれらの混合物が挙げられる。

【0010】本発明で使用される好ましい熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)としては、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-テフタレート、ポリシクロヘキサンテレフタレートなどが挙げられる。更に好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。これら熱可塑性芳香族ポリエステルの固有粘度は、テトラクロルエタン(40)/フェノール(60)10m1中、10.0±1mgの濃度として、3.0±0.1°C下に測定される。好ましくは、固有粘度が0.4~4.0dl/gである。

【0011】本発明で用いる非極性α-オレフィン(共)重合体(2)とは1種または2種以上のα-オレフィン単量体および非共役ジエン系単量体を(共)重合せしめた重合体である。ここでいうα-オレフィン単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセナー-1、デセナー-1、オクテナー-1等が挙げられる。また非共役ジエン系単量体としては1,4-ヘキサジエン、ジクロベントジエン等を挙げることができる。

【0012】上記非極性α-オレフィン(共)重合体の具体例としては高、中、低密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルベンテン-1などの単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ヘキセナー-1共重合体、エチレン-オクテナー-1共重合体など

4

のエチレンと炭素数3~12のα-オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1,4-ジシクロベントジエン共重合体ゴム等を挙げることができる。好ましくは、高、中、低密度ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン、ポリ4-メチルベンテン-1などの単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴムであり、特にエチレン系重合体、プロピレン系重合体の使用が好ましい。また、これら非極性α-オレフィン(共)重合体の2種以上をブレンドして用いても差し支えない。

【0013】一方、本発明で言う熱可塑性樹脂(3)は、電子顕微鏡等で観察すると、非極性α-オレフィン(共)重合体(2)と実質的に同構造の重合体またはビニル系(共)重合体マトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系(共)重合体または該非極性α-オレフィン(共)重合体が球状に均一に分散している状態にみえる、所謂、多相構造の熱可塑性樹脂である。分散している重合体の粒子径は0.001~10μm、好ましくは0.01~5μmである。分散粒子径がかかる範囲にある場合、非極性α-オレフィン(共)重合体と芳香族ポリエステルの相溶性が十分となり組成物の耐衝撃性や引張強さに改良がみられる。なお、ここにおいて非極性α-オレフィン(共)重合体と実質的に同構造を有する重合体とは、非極性α-オレフィン(共)重合体(2)で用いた単量体と比べると40重量%までは別の構造を有する単量体を使用した重合体のことを意味している。

【0014】熱可塑性樹脂(3)中の非極性α-オレフィン(共)重合体としては、前記した如きエチレン系重合体、プロピレン系重合体などが特に好ましい。

【0015】また熱可塑性樹脂(3)中、および後記する熱可塑性樹脂(4)中のビニル系(共)重合体とは、少なくとも1種のビニル単量体から得られるビニル系(共)重合体であり、具体的には、スチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、α-置換スチレン例えばα-メチルスチレン、α-エチルスチレンなどのビニル芳香族単量体；(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルエステルナドノ(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルナドノビニルエステル単量体などの1種または2種以上を重合して得られたビニル系(共)重合体である。出来れば、熱可塑性樹脂(3)製造の際に使用するビニル単量体と熱可塑性樹脂(4)製造の際に使用するビニル単量体とは同じビニル単量体で構成されることが本発明では好ましい。

(4)

特開平4-266952

5

【0016】このようなビニル系(共)重合体の数平均重合度は5~10000、好ましくは10~5000の範囲である。

【0017】この熱可塑性樹脂(3)は、非極性α-オレフィン(共)重合体と実質的に同構造の重合体が5~9.5重量%、好ましくは2.0~9.0重量%とビニル系(共)重合体9.5~5重量%、好ましくは8.0~1.0重量%から成るものである。かかる範囲であると耐熱性、分散性、耐衝撃性改良効果が特に優れる。

【0018】一方、本発明で言う熱可塑性樹脂(4)は、電子顕微鏡等で観察すると、エポキシ基含有オレフィン共重合体またはビニル系(共)重合体マトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系(共)重合体またはエポキシ基含有オレフィン共重合体が球状に均一に分散している状態にある、所謂、多相構造の熱可塑性樹脂である。分散している重合体の粒子径は0.001~10μm、好ましくは0.01~5μmである。分散粒子径がかかる範囲にある場合、非極性α-オレフィン(共)重合体と芳香族ポリエステルの相溶性が十分となり組成物の耐衝撃性や引張強さに優れた改良効果がみられる。

【0019】このような熱可塑性樹脂(4)はエポキシ基含有オレフィン共重合体が5~9.5重量%、好ましくは2.0~9.0重量%とビニル系(共)重合体9.5~5重量%、好ましくは8.0~1.0重量%から成るものである。かかる範囲では、耐衝撃改良効果、耐熱性及び分散性が特に優れる。

【0020】熱可塑性樹脂(4)中のビニル系(共)重合体で用いる単量体は前記した通りであり、その数平均重合度も5~10000、好ましくは10~5000の範囲である。

【0021】熱可塑性樹脂(4)中のエポキシ基含有オレフィン共重合体は、一つには高圧ラジカル重合法によるオレフィンと不飽和グリシル基含有単量体との2元共重合体またはオレフィンと不飽和グリシル基含有単量体および他の不飽和単量体との3元または多元の共重合体であり、オレフィン、特にエチレンを用いたオレフィン(エチレン)6.0~9.9.5重量%、グリシル基含有単量体0.5~4.0重量%、他の不飽和単量体0~3.9.5重量%からなる共重合体が好ましい。

【0022】上記不飽和グリシル基含有単量体としては、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、イタコン酸モノグリシルエステル、および2-ケロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸などのグリシルエステル類またはビニルグリシルエーテル、アリルグリシルエーテル、グリシルオキシエチルビニルエーテル、ステレン-P-グリシルエーテルなどのグリシルエーテル類、P-グリシルスチレンなどが挙げられるが、特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸

10

20

30

40

49

50

6

グリシル、アクリルグリシルエーテルを挙げることが出来る。

【0023】他の不飽和単量体としては、オレフィン類、ビニルエステル類、α、β-エチレン不飽和カルボン酸などから選択された少なくとも1種の単量体で、具体的にはプロピレン、ブテンー1、ヘキセンー1、デセンー1、オクテンー1、ステレンなどのオレフィン類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルベンゾエートなどのビニルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、オクタデシルなどのエステル類、マレイイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸モノエステル、およびジエステル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類およびアクリル酸アミド系化合物が挙げられる。特にアクリル酸エステル類が好ましい。

【0024】上記エポキシ基含有オレフィン共重合体の具体例としては、エチレン/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/アクリル酸エーテル/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/一酸化炭素/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/アクリル酸グリシル共重合体などが挙げられる。中でも好ましいのはエチレン/メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン/アクリル酸エーテル/メタクリル酸グリシル共重合体、もしくはエチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシル共重合体である。これらエポキシ基含有オレフィン共重合体は混合しても使用できる。

【0025】また本発明のエポキシ基含有オレフィン共重合体には、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリ-4-メチルブテンー1などの單独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテンー1共重合体、エチレン-ヘキセンー1共重合体、エチレン-4-メチルブテンー1共重合体、エチレン-オクテンー1共重合体、などのエチレンを主成分とする他のα-オレフィンとの共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体などのプロピレンを主成分とする他のα-オレフィンとの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレンとアクリル酸もしくはメタアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどのエステルとの共重合体、エチレン-マレイイン酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体及びそれらの混合物、あるいはこれらとゴムとの混合物に対して前記エポキシ基含有単量体を付加させたものも本発明に包含される。

【0026】前記の如き熱可塑性樹脂(3)又は熱可塑

(5)

特開平4-266952

7

性樹脂(4)を製造する方法としては、例えば非極性 α -オレフィン(共)重合体(又はエポキシ基含有オレフィン共重合体)を水に懸濁し、これにビニル系(共)單量体、ラジカル重合開始剤等を含む溶液を添加、含浸させてから共重合させる方法、或いは前記方法に準じてグラフト化せしめる方法等、公知の方法を用いることが出来る。本発明ではグラフト化法によって得られる熱可塑性樹脂(3)または(4)の使用が特に好ましい。

【0027】グラフト化法としては、例えば、非極性 α -オレフィン(共)重合体(又はエポキシ基含有オレフィン共重合体)を水に懸濁させ、別に γ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの如きラジカル(共)重合性有機過酸化物とベンゾイルペルオキシドの如きラジカル重合開始剤を少なくとも1種のビニル單量体に溶解させる。この溶液を前記懸濁液に添加、重合開始剤に分解が起らない条件で加熱し、ビニル單量体、ラジカル重合性(共)有機過酸化物及びラジカル重合開始剤を非極性 α -オレフィン(共)重合体(又はエポキシ基含有オレフィン共重合体)に含浸させ、次いでこの水性懸濁液の温度を上昇させて、ビニル單量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物とを非極性 α - ω (共)重合体(又はエポキシ基含有オレフィン共重合体)中で共重合させ、次いで押出機等で溶融混練してグラフト化物を得る方法(特開昭63-312313、特開平1-98663号参照)、あるいは一般に良く知られている連続移動法、放射線照射法等の公知のグラフト化法による。

【0028】グラフト化法を用いて得た熱可塑性樹脂(3)および熱可塑性樹脂(4)は、非極性 α -オレフィン(共)重合体(又はエポキシ基含有オレフィン共重合体)とビニル(共)重合体からなるグラフト化物、またはその他の成分としてビニル單量体の付加重合体等を含む混合物である。

【0029】本発明組成物においては、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)と非極性 α -オレフィン(共)重合体(2)との組成比率は、(1)30~95重量%に対して(2)70~5重量%の割合がよい。

【0030】また本発明組成物中での熱可塑性樹脂(3)の使用量は、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)と非極性 α -オレフィン(共)重合体(2)の合計、即ち(1)+(2)100重量部に対して0.1~100重量部であり、好ましくは1~50重量部である。かかる範囲では、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と非極性 α -オレフィン(共)重合体との相溶性がよくて耐衝撃性などの機械的物性に優れ、また耐熱性、耐薬品性も良好である。

【0031】さらに熱可塑性樹脂(4)の使用量は、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂(1)と非極性 α -オレフィン(共)重合体(2)の合計100重量部に対して0.1~100重量部であり、好ましくは1~50重量

部である。かかる範囲では、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と非極性 α -オレフィン(共)重合体との相溶性も良く、また耐熱性、耐薬品性も良好である。

【0032】本発明に於ては、前記した構成成分(1)+(2)+(3)+(4)100重量部に対して150重量部までの無機、及び有機充填材(5)配合することが出来る。上記充填材としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、珠状または中空状および纖維状が挙げられ、具体的には硫酸カルシウム、珪藻カルシウム、クレーラー、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、金属性粉、グラファイト、炭化珪素、テッ化珪素、シリカ、テッ化ホウ素、テッ化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填材、雲母、ガラス板、セリサイト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填材、シラスパルーン、金属パルーン、ガラスパルーンなどの中空状充填材、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスカー、金属繊維、アスペスト、ウォスティト、綿状充填材、芳香族ポリアミド繊維、ポリフェニレンサルファトイド繊維等の有機繊維状充填材を挙げることが出来る。

【0033】更にまた本発明では、更に本発明の要旨を逸脱しない範囲に於て水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、等の添加剤、及び他のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファトイド等の熱可塑性樹脂等を添加しても差し支えない。

【0034】本発明組成物の製造方法としては一般的な方法が用いられる。最も一般的な方法は前記した本発明配合物を適当な混合機例えばタンブラー、ヘンシェルミキサー、タンブラー等で均一に混合し、押出後に供給して溶融混練し、ストランド状に押し出したものを冷却し、切断して成形材料として供給する。更に簡単には押出工程を省略して、本発明の配合物を直接成形機内で溶融、混練りして成形する方法もとることが出来るが、特にこれを規定するものではない。

【0035】

【実施例】更に実施例により本発明を説明する。

参考例1(熱可塑性樹脂(3A)の製造)5000ccのステンレス製オートクレープに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に非極性 α -オレフィン(共)重合体として低密度ポリエチレン(商品名「三井日石ポリエチレン LDPE41」)700gを入れ、攪拌、分散した。別にラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「商品名ナイバーバーB」1.5g、ラジカル(共)重合性有機過酸化物として γ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6g、ビニル單量体と

(6)

9

してのメタクリル酸メチル300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入、撹拌した。ついでオートクレーブを60～65℃の昇温し、2時間攪拌することにより、ラジカル重合開始剤およびラジカル(共)重合性有機過酸化物を含むビニル單量体を低密度ポリエチレン中に含浸させた。ついで含浸させたビニル單量体、ラジカル重合開始剤およびラジカル(共)重合性有機過酸化物の合計量がはじめの50重量%未満になっていることを確認した後、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完成させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体中のメタクリル酸メチル重合体を酢酸エチルで抽出し、GPCにより数平均重合度を測定したところ、700であった。ついでこのグラフト化前駆体をラボプラスミル一軸押出機「東洋精機製作所製」で200℃にて押出、グラフト化反応させることにより、熱可塑性樹脂(4A)を得た。

【0036】この熱可塑性樹脂を走査形電子顕微鏡により観察したところ、粒子径0.1～0.2μmの真球状樹脂が均一に分散した熱可塑性樹脂であった。なおこのとき、メタクリル酸メチル重合体のグラフト化効率は53重量%であった。

【0037】参考例2(熱可塑性樹脂(4A)の製造) 5000ccのステンレス製オートクレーブに、前記2500gをいれ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にエボキシ基含有オレフィン共重合体として、エチレン/メタクリル酸グリシル共重合体(メタクリル酸グリシル含有15重量%)「商品名：レクスパールJ3700」700gを入れ、撹拌、分散した。別にラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「商品名ナイパーB」1.5g、ラジカル(共)重合性有機過酸化物としてトープデルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボナート6gおよび分子量調整剤としてコードデシルヌルカブタン0.6gをビニル單量体としてのメタクリル酸メチル300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入、撹拌した。

【0038】ついでオートクレーブを60～65℃の昇温し、2時間攪拌することにより、ラジカル重合開始剤

特開平4-266952

10

およびラジカル(共)重合性有機過酸化物を含むビニル單量体をエボキシ基含有エチレン共重合体中に含浸させた。ついで含浸させたビニル單量体、ラジカル重合開始剤およびラジカル(共)重合性有機過酸化物の合計量がはじめの50重量%以上になっていることを確認した後、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完成させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体中のメタクリル酸メチル重合体を酢酸エチルで抽出し、GPCにより数平均重合度を測定したところ、700であった。ついでこのグラフト化前駆体をラボプラスミル一軸押出機「東洋精機製作所製」で200℃にて押出、グラフト化反応させることにより、熱可塑性樹脂(4A)を得た。

【0039】この熱可塑性樹脂を走査形電子顕微鏡により観察したところ、粒子径0.1～0.2μmの真球状樹脂が均一に分散した熱可塑性樹脂であった。なおこのとき、メタクリル酸メチル重合体のグラフト化効率は63.3重量%であった。

【0040】実施例1～5、比較例1～3

芳香族ポリエスチルとして、固有粘度0.95dL/gのポリブチレンテレフタレート(以下PBTとする)および非極性α-オレフィン(共)重合体として高密度ポリエチレン(商品名「ショウレックス5050」：昭和電工製)を用い、参考例1～2で得た熱可塑性樹脂(3A)もしくは(4A)を表1に示す配合量でドライブレンドし、40φmmの一軸押出機を用いて、250℃で混練りし、ストランド上に押し出し、水冷冷却したものを長さ3mmに切断し、成形材料を得た。得られた成形材料を120℃で3時間乾燥したのち、射出成形機で引張試験用ダンベル(ASTM IV号試験片)およびアイソット衝撃値測定用試験片(厚1/4インチ、成形ノッチ)を成形し、引張特性、アイソット衝撃値を測定し、結果を表1に示した。

【0041】本発明例は良好な物性が得られるのに対し、比較例ではPBTとポリエチレンの相溶性が悪く、良好なストランドが得られず、成形材料が得られなかつた。

【0042】

【表1】

(7)

特開平4-266952

11

12

表-1

実施例、比較例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
PBT (金剛部)	50	50	60	70	50	50	50	50
高密度ポリエチレン (金剛部)	50	50	40	30	70	50	50	50
熱可塑性樹脂 (3A) (金剛部)	10	8	10	10	10	-	10	-
熱可塑性樹脂 (4A) (金剛部)	10	5	10	10	10	-	-	10
引張強度 (kg/cm ²)	400	420	430	450	310	測定 [*] 不可	測定 [*] 不可	測定 [*] 不可
引張伸び (%)	100	56	64	59	76	同上	同上	同上
アイソット衝撃値 成形ノック付 (kg·cm/cm)	9.2	8.1	8.1	5.9	9.8	同上	同上	同上

^{*} : 成形材料が得られず測定不可

【0043】参考例3 (熱可塑性樹脂(3B)の製造)
参考例1において、非極性α-オレフィン(共)重合体としてポリプロピレン(商品名「ショウアロマー MA 510」)、ビニル單量体としてのメタクリル酸メチル単量体300gをステレン単量体300gに変更した以外は参考例1を繰り返して熱可塑性樹脂(3B)を得た。このときのステレン重合体の数平均重合度は900、また熱可塑性樹脂中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4μmであった。

【0044】参考例4 (熱可塑性樹脂(4B)の製造)
参考例2において、ビニル單量体としてのメタクリル酸メチル単量体300gをステレン単量体300gに変更した以外は参考例2を繰り返して熱可塑性樹脂(4B)を得た。このときのステレン重合体の数平均重合度は800、また熱可塑性樹脂中に分散している樹脂の平均粒子径は0.2~0.3μmであった。

【0045】実施例6~10、比較例4~6
芳香族ポリエステルとして固有粘度0.52d1/gのポリエチレンテレフタレート(以下PETとする)、非

20 極性α-オレフィン(共)重合体としてポロプロピレン(商品名「ショウアロマー MA 510」:昭和電工製)を使用し、参考例3~4で得た熱可塑性樹脂(3B)、(4B)を表2に示す配合でドライブレンドし、3.5φmmの二輪押出機を用いて、280°Cで混練りし、ストランド上に押し出し、水冷冷却したものを長さ3mmに切断し、成形材料を得た。得られた成形材料を120°Cで3時間乾燥したのち、射出成形機で引張試験用ダンベル(ASTM I V型試験片)およびアイソット衝撃値測定用試験片(厚1/4インチ、成形ノック)を成形し、引張特性、アイソット衝撃値を測定し、結果を表2に示した。

【0046】本発明例は良好な引張特性、耐衝撃性を示すのに対し、比較例ではストランド状に押出ができる、成形材料は得られたものの、成形品の物性は低く、脆性破壊を起こした。

【0047】

【表2】

(8)

特開平4-266952

13

14

表-2

実施例、比較例番号	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PBT (重量部)	50	50	60	70	80	50	60	50
ポリプロピレン (重量部)	50	50	40	30	70	50	60	50
熱可塑性樹脂 (3B) (重量部)	10	6	10	10	10	-	10	-
熱可塑性樹脂 (4B) (重量部)	10	5	20	10	10	-	-	10
引張強度 (Kg/cm²)	440	450	460	450	410	880	840	860
引張伸び (%)	9.9	2.6	2.4	8.0	4.5	8.7	3.6	8.6
アイソット衝撃値 成形ノック付 (Kg·cm/cm)	5.2	4.1	4.0	3.9	3.8	1.5	2.3	2.4

【0048】実施例11～13、比較例7～9
実施例1～5、比較例1～3で用いたPBT、高密度ポリエチレン、熱可塑性樹脂(3A)、熱可塑性樹脂(4A)にガラス繊維(商品名:「マイクログラスRESO3-TP70」日本板硝子製)を表3に示す配合量でドライブレンドし、3.5mm二輪押出機を用いてストラン*

表-3

実施例、比較例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PBT (重量部)	50	70	80	50	60	50
高密度ポリエチレン (重量部)	50	30	70	50	50	60
熱可塑性樹脂 (3A) (重量部)	10	10	10	-	10	-
熱可塑性樹脂 (4A) (重量部)	10	10	10	-	-	10
ガラス繊維 (重量部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
引張強度 (Kg/cm²)	1040	1150	1000	700	750	770
アイソット衝撃値 成形ノック付 (Kg·cm/cm)	11.5	10.5	12.9	6.5	5.1	6.8

【0050】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は機械的特性特に引張特性、耐衝撃性に優れ、かつ低コストであ

*ド上に押し出し、冷却固化後、長さ3mmに切断し、成形材料とした。この成形材料を実施例1～5、比較例1～3と同様に成形し、物性を測定した。結果を表3に示す。本発明例では機械的特性に優れていることが解る。

【0049】

【表3】

り、家電部品、電気、電子部品、機械部品として有用である。